



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Offic européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 600 205 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93116917.1

51 Int. Cl.⁵: C09D 11/16

22 Anmeldetag: 20.10.93

30 Priorität: 01.12.92 DE 4240366

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.94 Patentblatt 94/23

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: rotring International GmbH & Co
KG
Kleier Strasse 301-303
D-22525 Hamburg(DE)

72 Erfinder: Piel, Merten
Glücksburger Strasse 11
D-22769 Hamburg(DE)

54 Schillernde Tinte.

57 Die Erfindung betrifft eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis, die als Färbemittel ein Perlglanzpigment umfaßt und eine Viskosität kleiner als 12 mPas (bei 25 °C) aufweist. Der Gehalt an Perlglanzpigment liegt im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.-% und der Wassergehalt liegt im Bereich von 55 bis 95 Gew.-%. Die Tintenzusammensetzung kann weitere übliche Zusatzstoffe umfassen. Umfaßt ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Tintenzusammensetzung Schreibgeräte und ihre Verwendung in Schreibgeräten wie Füllfederhaltern oder Röhrchenfüllern.

EP 0 600 205 A1

Die Erfindung betrifft eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis, die als Färbemittel Perlglanzpigment umfaßt. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Tintenzusammensetzung für Schreibgeräte wie Füllfederhalter oder Röhrchenfüller.

Die bisher bekannten Tinten und Druckfarben, die Perlglanzpigmente enthalten, sind für die Verwendung in Schreibgeräten, die enge Austrittsöffnungen, dünne Kapillaren oder Röhrchen aufweisen wie Füllfederhalter und Röhrchenfüller nicht geeignet. So ist beispielsweise aus der US-A-3 631 135 eine wäßrige Siebdruckfarbe zum Bedrucken von Kunststoffteilen aus Melaminharz bekannt, die 25 bis 50 Gew.-% Perlglanzpigment, Bindemittel und Verdicker enthält. Eine solche Siebdruckfarbe ist relativ viskos (ca. 100 mPas) und außerdem strukturviskos, um erst durch Rakeldruck durch das Sieb zu gelangen. Sie ist jedenfalls nicht geeignet, aus Füllfederhaltern oder Röhrchenfüllern verschrieben zu werden. Ferner sind aus der EP-A-0 321 739 spezielle Perlglanzpigmente sowie deren Verwendung in Druckfarben bekannt. Druckfarben sind jedoch wie bereits oben dargelegt, zu viskos, als daß sie mit Schreibgeräten mit feinen Kapillaren verschrieben werden können. Ferner sind Tinten mit Silber- oder Gold-Effekten für Markerstifte bekannt. Diese beinhalten jedoch vielfach organische Lösungsmittel in großen Mengen und zur Erzeugung des Silber- oder Gold-Effekts elementares Metall umfassende Pigmente. Aufgrund des Gehalts an elementarem Metall ist beim Einsatz in überwiegend oder ausschließlich wäßrigen Medien mit Korrosionsproblemen zu rechnen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, eine Tintenzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die aus Schreibgeräten mit engen Austrittsöffnungen auf das zu beschreibende Substrat aufgebracht werden können, einen schillernden/irisierenden Farbauftrag ergeben und auf Wasser basieren. Gleichzeitig sollen die bei bekannten Tinten und Druckfarben auftretenden Nachteile vermieden werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis gelöst, die als Färbemittel Perlglanzpigment umfaßt und dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Viskosität kleiner als 12 mPas (bei 25°C) aufweist und 0,5 - 25 Gew.-% Perlglanzpigment, 55 - 95 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe umfaßt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Überraschenderweise läßt sich die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung dauerhaft verschreiben, obwohl in der Regel davon ausgegangen wird, daß Pigmente wie die verwendeten Perlglanzpigmente aus kapillaren Tintenleitsystemen aufgrund von Verstopfungen nicht dauerhaft verschreibbar sind und daß Pigmente, die wie die Perlglanzpigmente schnell sedimentieren, nicht zu einem einheitlichen Schriftbild führen können.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch bei niedrigviskosen Tinten, d.h. ohne die sonst übliche Stabilisierung der Pigmente durch hohe Viskosität, Thixotropierung usw., bei Verwendung solcher Pigmente nicht nur ein einheitliches Schriftbild möglich ist, sondern sich auch randscharfe und sehr feine Linien ergeben können. Die anhaltende Verschreibbarkeit der Pigmente beruht wahrscheinlich auf der reversiblen Flockulationsfähigkeit des gebildeten Sedimentbodensatzes.

Je nach Betrachtungswinkel der erzeugten Farbaufträge ergeben sich unterschiedliche Farbtöne, die schillernd bzw. irisierend erscheinen. Falls es gewünscht ist, können auch Linien erzeugt werden, die in der Mitte andersfarbig sind als an den Rändern. Dieser Effekt kann beispielsweise durch die gezielte Einstellung des Breitlaufverhaltens durch beispielsweise Tensidzusatz erzielt werden.

Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung weist im allgemeinen eine Viskosität kleiner als 12 mPas (bei 25°C) auf. Vorzugsweise liegt die Viskosität im Bereich von 1 bis 10 mPas (bei 25°C) und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 mPas (bei 25°C).

Der Gehalt der Tintenzusammensetzung an Perlglanzpigment beträgt im allgemeinen 0,5 bis 25 Gew.-%, liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, wobei ein Bereich von 1 bis 5 Gew.-% besonders bevorzugt ist. Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis umfaßt ferner im allgemeinen 55 bis 95 Gew.-% Wasser und vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-% Wasser, wobei auch 0,5 bis 20 Gew.-% mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel vorhanden sein dürfen. Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich insbesondere um Glycerin, Ethandiol, Propan-1,2-diol und Ethanol.

Das erfindungsgemäß verwendete Perlglanzpigment kann metallisch oder nicht-metallisch sein, ist aber vorzugsweise nicht-metallisch. Geeignete Perlglanzpigmente bestehen aus Glimmer, der mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet ist oder aus Fisch-silber. Geeignete Metalloxide sind beispielsweise TiO_2 , TiO_2 oder Mischformen derselben und FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oder Mischformen derselben, sowie ZnO . Beispielsweise kann das Perlglanzpigment aus mit TiO_2 beschichtetem Glimmer oder aus mit TiO_2 und einem Eisenoxid beschichteten Glimmer bestehen.

Das Perlglanzpigment ist vorzugsweise blattförmig und weist einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner als 60 μm und vorzugsweise kleiner als 20 μm auf.

Die Tintenzusammensetzung kann neben dem Perlglanzpigment und der Wasserbasis auch andere für Tinten übliche Zusatzstoffe umfassen. Hierzu gehören beispielsweise weitere Pigmente, wasserlösliche Farbstoffe, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, Dispergiermittel, wasserlösliche Bindemittel, pH-Regulatoren, Konservierungsmittel, Tenside und sonstige weitere Hilfsmittel. Die von Perlglanzpigment
 5 verschiedenen weiteren Pigmenten können in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, die wasserlöslichen Farbstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, die mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, die Dispergiermittel in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, die wasserlöslichen Bindemittel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, die pH-Regulatoren in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, die Konservierungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, die Tenside in einer
 10 Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% und die weiteren Hilfsmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% vorhanden sein. Von diesen üblichen Zusatzstoffen können einer oder mehrere gleichzeitig vorhanden sein.

Die weiteren Pigmente können beispielsweise Pigment Black 7 oder Pigment Blue 15:3 sein. Als wasserlösliche Farbstoffe eignen sich insbesondere Acid Blue 9, Acid Red 52, Acid Yellow 23 und Direct Black 19. Die verwendbaren Dispergiermittel umfassen insbesondere Polyacrylate und geeignete Bindemittel sind Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP). Als pH-Regulatoren kommen Zitronensäure und Triethanolamin in Frage, wobei Zitronensäure bevorzugt ist. K-Sorbat und p-Chlor-m-Kresol sind Konservierungsmittel, die in der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung eingesetzt werden können. Verbindungen wie Polyglykoletherderivate und Laurylethersulfate sind Beispiele für brauchbare Tenside. Als
 15 weiteres Hilfsmittel kommt Harnstoff in Betracht.

Die Tinte kann aufgrund ihrer niedrigen Viskosität durch enge Öffnungen, dünne Kapillaren oder Röhrchen auf das zu beschreibende Substrat aufgetragen werden. Insbesondere kann sie deshalb in Schreibgeräten wie Füllfederhaltern oder Röhrchenfüllern Einsatz finden.

Um bei Gebrauch eine gute und schnelle Verteilung der Pigmentteilchen in der Tinte zu erreichen, kann die Tinte auch kleine inerte Mischkügelchen umfassen. Der Durchmesser der Mischkügelchen liegt im
 25 Bereich von 0,5 bis 3 mm, wobei ein Durchmesser von 0,8 mm bevorzugt ist. In der Praxis können solche Mischkügelchen beispielsweise in Tintenpatronen vorhanden sein, wobei pro Tintenpatrone in der Regel 1 bis 3 Mischkügelchen ausreichen. Die Mischkügelchen bestehen aus inertem Material und vorzugsweise aus Zirkoniumdioxid oder Glas. Durch die Mischkügelchen wird der Vorgang der Deflockulierung des abgesetzten Perlglanzpigments während der Ruhelage des Schreibgeräts (Flockulation und Bildung eines weichen Bodensatzes) aufgrund der sehr leichten Scherung wie beispielsweise durch zweimaliges Schüt-
 30 teln, wieder ausreichend feinverteilt.

Die beschriebene Tintenzusammensetzung kann hergestellt werden, indem die einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge, wobei vorzugsweise das Wasser vorgelegt wird und gegebenenfalls leicht erwärmt wird, miteinander vermischt werden.

Im folgenden sind Beispiele für erfindungsgemäße Tintenzusammensetzungen aufgeführt.

Beispiel 1 (Blau schillernd)

40

45

50

| | Gew.-% |
|---|--------|
| Deionisiertes Wasser | 88,8 |
| Iridin 123 * | 3 |
| Duasyn Säureblau AE 85 (Acid Blue 9) | 1 |
| Glycerin | 2 |
| Harnstoff | 1 |
| Zitronensäure | 1 |
| K-Sorbat | 0,1 |
| Luviskol K30 (PVP) (Viskosität 10 mPas (bei 25 °C) bei 15 °C in Wasser) | 3 |
| Nonylphenolpolyglykolether (95% Ethylenoxid, Igepal CO 990 (Tensid)) | 0,1 |

* Iridin 123: Glimmer mit TiO₂ und ZnO beschichtet

55

Beispiel 2

(Silbrig, insbesondere für schwarzes Papier)

5

10

15

| | Gew.-% |
|------------------------|--------|
| Deionisiertes Wasser | 86,8 |
| Iridin 123 * | 5 |
| Glycerin | 2 |
| Harnstoff | 1 |
| Zitronensäure | 1 |
| K-Sorbat | 0,1 |
| Luviskol K30 (PVP) | 4 |
| Igepal CO 990 (Tensid) | 0,1 |

* Iridin 123: Glimmer mit TiO₂ und ZnO beschichtet**Beispiel 3**

20 (Goldtinte)

25

30

35

| | Gew.-% |
|----------------------------------|--------|
| Deionisiertes Wasser | 87,8 |
| Iridin 323 | 4 |
| Farbstoff-Kombination (goldgelb) | 1 |
| Glycerin | 2 |
| Harnstoff | 1 |
| Zitronensäure | 1 |
| K-Sorbat | 0,1 |
| Luviskol K30 (PVP) | 3 |
| Igepal CO 990 (Tensid) | 0,1 |

* Iridin 323: Glimmer mit TiO₂ und Eisenoxid beschichtet Goldsatin

Das Serum (gelöste Bestandteile) hat die gleiche Frabe wie das Perlglanzpigment, wodurch sich ein besonders intensives Gold ergibt.

Es kann auch eine Kombination aus 95 Gew.-% Brillanttinte, schwarz, und 5 Gew.-% Iridin 110 (Perlglanzpigment, Glimmer mit TiO₂ beschichtet) eingesetzt werden. Hierbei ergibt sich eine silbergraue Tinte.

Patentansprüche

- 45 1. Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis, die als Färbemittel Perlglanzpigment umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität kleiner als 12 mPas (bei 25 °C) aufweist und
- 0,5 - 25 Gew.-% Perlglanzpigment,
55 - 95 Gew.-% Wasser und
gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe umfaßt.
- 50 2. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität im Bereich von 1 - 10 mPas (bei 25 °C) aufweist.
3. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität im Bereich von 1 - 5 mPas (bei 25 °C) aufweist.
- 55 4. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 - 20 Gew.-% Perlglanzpigment umfaßt.

5. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 - 10 Gew.% Perlglanzpigment umfaßt.
6. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 - 5 Gew.% Perlglanzpigment umfaßt.
7. Tintenzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 75 - 90 Gew.% Wasser umfaßt.
8. Tintenzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment blattförmig ist, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser kleiner als 60 μm ist.
9. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser kleiner als 20 μm ist.
10. Tintenzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment aus Glimmer, der mit Metalloxid beschichtet ist, oder aus Fisch-silber besteht.
11. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid TiO , TiO_2 oder Mischformen derselben und/oder FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oder Mischformen derselben ist.
12. Tintenzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die üblichen Zusatzstoffe 0,5 bis 10 Gew.% weitere Pigmente, 0,1 bis 10 Gew.% wasserlösliche Farbstoffe, 0,5 bis 20 Gew.% mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, 0,1 bis 5 Gew.% Dispergiermittel, 0,5 bis 20 Gew.% wasserlösliche Bindemittel, 0,1 bis 2 Gew.% pH-Regulatoren, 0,01 bis 0,5 Gew.% Konservierungsmittel, 0,001 bis 5 Gew.% Tenside und/oder 0,1 bis 10 Gew.% weitere Hilfsmittel umfassen.
13. Tintenzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem kleine inerte Mischkügelchen umfaßt.
14. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischkügelchen einen Durchmesser von 0,5 bis 3 mm aufweisen.
15. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischkügelchen einen Durchmesser von 0,8 mm aufweisen.
16. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Tintenpatrone 1 bis 3 Mischkügelchen vorhanden sind.
17. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischkügelchen aus Zirkoniumdioxid oder Glas bestehen.
18. Verfahren zur Herstellung der Tintenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile in beliebiger Reihenfolge gegebenenfalls unter Erwärmen miteinander vermischt werden.
19. Verwendung einer Tintenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 in Vorrichtungen, bei denen die Tintenzusammensetzung durch enge Öffnungen, dünne Kapillaren oder Röhrchen auf das zu beschreibende Substrat aufgetragen wird.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung ein Füllfederhalter oder ein Röhrchenfüller ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6917

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| D,A | US-A-3 631 135 (PATRICK J. MCGUIRE) 28. Dezember 1971 * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * --- | 1 | C09D11/16 |
| P,A | DATABASE WPI Week 9324, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93191709 & JP-A-5 117 569 (ZEBRA CO LTD) 14. Mai 1993 * Zusammenfassung * --- | 1,4-6, 10-12,19 | |
| A | NL-A-8 900 296 (JOH. ENSCHEDÉ EN ZONEN GRAFISCHE INRICHTING B.V. TE HAARLEM) 3. September 1990 * Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 13 * ----- | 1-6, 10-12 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) |
| | | | C09D |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Bezeichnet | Abschließendes der Recherche | | Prüfer |
| DEN HAAG | 28. Februar 1994 | | Goerke, H |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

Your Ref. No.: 29617/10003

19) European Patent Office

11) Publication No.: 0 600 205 A1

12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

21) Application No.: 93116917.1

51) Int. Cl.⁵: C09D 11/16

22) Date of Application: 10/20/93

30) Priority: 12/1/92 DE 4240366

71) Applicant: Rotring International GmbH
& Co. KG

43) Date of publication of the Application:
6/8/94 Patentblatt 94/23

Kieler Strasse 301-303
D-22525 Hamburg (DE)

84) Contracting countries named:
DE, FR, GB, IT

72) Inventor: Merten Piel,
Glücksburger Strasse 11
D-22769 Hamburg (DE)

54) Opalescent ink

57) The invention concerns a water-based ink composition which contains a pigment with pearly luster as colorant and has a viscosity less than 12 mPas (at 25°C). The content of the pigment with pearly luster is in the range of 0.5 to 25 weight % and the water content lies in the range from 55 to 95 weight %. The ink composition may contain other usual additives. Furthermore, a method is included for the production of the ink composition, writing implement and its use in writing implements such as fountain pens or stencil pens*.

*Translation of "Röhrchenfüllern" according to several technical dictionaries. - Translator

The invention concerns a water-based ink composition which contains a pigment with pearly luster as colorant. Especially, the invention is concerned with an ink composition for writing implements such as fountain pens or stencil pens.

The inks and printing inks that contain a pigment with pearly luster that have become known so far are not suitable for use in writing implements, which have narrow exit openings, thin capillaries or have little tubes such as fountain pens and stencil pens. Thus, for example, an aqueous screen printing ink has become known from US-A-3 631 135 for printing plastic parts of melamine resin, this ink containing 25 to 50 weight % of a pigment with pearly luster, binders and thickeners. Such a screen printing ink is relatively viscous (approximately 100 mPas) and, in addition, it has structural viscosity so that it would go through the screen only when the pressure of the doctor is applied. However, it is not suitable at all for writing using fountain pens or stencil pens. Furthermore, special pigments with pearly luster are known from EP-A-0 321 739 and their use in printing ink is also known. However, the printing inks are too viscous, as explained above, so that they cannot be used in writing implements with fine capillaries. Furthermore, inks with silver or gold effect for markers have become known. However, these frequently contain organic solvents in large amounts and pigments including elemental metals to achieve the silver or gold effect. Based on the content of elemental metal, corrosion problems are to be expected in mainly or exclusively aqueous media.

The task on which the invention is based consists in making available an ink composition that can be applied onto a substrate to be written on from writing implements with narrow exit openings, have a shimmery/opalescent ink deposit and are water-based. At the same time, the disadvantages that occur with the known inks and printing inks are to be avoided.

The task according to the invention is solved by a water-based ink composition which contains a pigment with pearly luster as colorant and is characterized by the fact that it has a viscosity less than 12 mPas (at 25°C) and contains 0.5-25 weight % of pigment with pearly luster, 55-95 weight % of water and, optionally, the other usual additives.

Preferred embodiments are the objects of the Subclaims.

Surprisingly, the ink composition according to the invention can write permanently, although usually it is assumed that pigments such as the pigments with pearly luster used cannot write permanent in capillary ink-conducting systems and that pigments which sediment rapidly, such as pigments with pearly luster cannot lead to a uniform written image.

However, it was shown that, even with the low-viscosity inks, that is, without the usual stabilization of the pigments with high viscosity, making them thixotropic, etc., when using such pigments, not only can one obtain a uniform written image, but also edge sharpness and very fine lines can be achieved. The continued writability of the pigment is probably based on the reversible flocculation ability of the formed sediment.

Different color tones are obtained, depending on the angle at which the produced written image is viewed, and these appear to be opalescent or iridescent. If desired, lines can be produced which have a different color in the middle than at the edges. This effect can be achieved, for example, by targeted adjustments of the spreading behavior, for example, by adding a surfactant.

The ink composition according to the invention generally has a viscosity less than 12 mPas (at 25°C). Preferably, the viscosity is in the range from 1 to 10 mPas (at 25°C) and especially preferably in the range from 1 to 5 mPas (at 25°C).

The content of pigment with pearly luster in the ink composition is generally 0.5 to 25 weight %, preferably in the range from 1 to 20 weight % and especially in the range from 1 to 10 weight %, where a range from 1 to 5 weight % is especially preferred. The water-based ink composition according to the invention, furthermore, includes generally 55 to 95 weight % of water and preferably 75 to 90 weight % of water, where 0.5 to 20 weight % of water-miscible organic solvent may also be present. These solvents are especially glycerol, ethanediol, propane-1,2-diol and ethanol.

The pigment with pearly luster used according to the invention may be metallic or nonmetallic, but preferably it is nonmetallic. Suitable pigments with pearly luster consist of

mica, which is coated with one or more metal oxides, or of pearl essence. Suitable metal oxides are, for example, TiO , TiO_2 or mixed forms of these and FeO , Fe_2O_3 , Fe_2O_4 or mixed forms of these, as well as ZnO . For example, the pigment with pearly luster can be mica-coated with TiO_2 or mica-coated with TiO_2 and an iron oxide.

The pigment with pearly luster is preferably platelet-shaped and has an average particle diameter less than $60\ \mu\text{m}$ and preferably less than $20\ \mu\text{m}$.

In addition to the pigment with pearly luster and the water base, the ink composition may also contain other additives commonly used in inks. These include, for example, additional pigments, water-soluble dyes, water-miscible organic solvents, dispersants, water-soluble binders, pH regulators, preservatives, surfactants and other additives. The pigments other than the pigment with pearly luster can be present in an amount of 0.5 to 10 weight %, the water-soluble dyes in an amount of 0.1 to 10 weight %, the water-miscible organic solvent in an amount of 0.5 to 20 weight %, the dispersant in an amount from 0.1 to 5 weight %, the water-soluble binder in an amount from 0.5 to 20 weight %, the pH regulators in an amount from 0.1 to 2 weight %, the preservatives in an amount from 0.01 to 0.5 weight %, the surfactant in an amount of 0.001 to 5 weight % and the other additives in an amount from 0.1 to 10 weight %. These usual additives may be present alone or several may be present together.

The other pigments can be, for example, Pigment Black 7 or Pigment Blue 15:3. Acid Blue 9, Acid Red 52, Acid Yellow 23 and Direct Black 19 are especially suitable as water-soluble dyes. The dispersants that can be used include especially polyacrylates and suitable binders are polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinylpyrrolidone (PVP). As pH regulators, citric acid and triethanolamine come into consideration, but citric acid is preferred. K-sorbate and p-chloro-m-cresol are preservatives which can be used in the ink composition according to the invention. Compounds, such as polyglycol ether derivatives and lauryl ether sulfate are examples of useable surfactants. Urea comes into consideration as another additive.

EP 0 600 205 A1

Because of its low viscosity, the ink can go through narrow openings, thin capillaries or little tubes and can be applied onto the substrate to be written on. Especially, for this reason, it can be used in writing implements such as fountain pens or stencil pens.

In order to achieve good and rapid distribution of pigment particles in the ink during use, the ink may also contain small inert mixing beads. The diameter of the mixing beads lies in the range from 0.5 to 3 mm, a diameter of 0.8 mm being preferred. In practice, such mixing beads may be present, for example, in ink cartridges, and usually 1 to 3 mixing beads are sufficient per ink cartridge. The mixing beads consist of inert materials and they are made preferably of zirconium dioxide or glass. As a result of the presence of the mixing beads, the process of deflocculation of the pigment with pearly luster, which sedimented during the resting of the writing implement (flocculation and formation of a soft sediment), is sufficiently finely distributed again due to very light shearing, for example, by shaking twice.

The ink composition described above can be prepared by mixing the individual components together in any arbitrary sequence, but starting with water, which is optionally slightly heated, is preferred.

Examples of the ink compositions according to the invention are listed below.

Example 1

(Blue opalescence)

| | weight % |
|---|----------|
| deionized water | 88.8 |
| Iriodin 123* | 3 |
| Duasyn acid blue AE 85 (Acid Blue 9) | 1 |
| glycerol | 2 |
| urea | 1 |
| citric acid | 1 |
| K-sorbate | 0.1 |
| Luviskol K30 (PVP) (viscosity 10 mPas (at 25°C) at 15°C in water) | 3 |
| nonylphenyl polyglycol ether (95% ethylene oxide, Igepal CO 990 (surfactant)) | 0.1 |
| * Iriodin 123: mica coated with TiO ₂ and ZnO | |

Example 2(Silvery, especially for black paper)

| | weight % |
|--|----------|
| deionized water | 86.8 |
| Iriodin 123* | 5 |
| glycerol | 2 |
| urea | 1 |
| citric acid | 1 |
| K-sorbate | 0.1 |
| Luviskol K30 (PVP) | 4 |
| Igepal CO 990 (surfactant) | 0.1 |
| * Iriodin 123: mica coated with TiO ₂ and ZnO | |

Example 2(Gold ink)

| | weight % |
|--|----------|
| deionized water | 87.8 |
| Iriodin 323 | 4 |
| dye combination (gold-yellow) | 1 |
| glycerol | 2 |
| urea | 1 |
| citric acid | 1 |
| K-sorbate | 0.1 |
| Luviskol K30 (PVP) | 3 |
| Igepal CO 990 (surfactant) | 0.1 |
| * Iriodin 323: mica coated with TiO ₂ and iron oxide gold satin. The serum (dissolved components) had the same color as the pigment with pearly luster, as a result of which an especially intense gold is obtained. | |

One can also use a combination of 95% Brilliant ink, black, and 5 weight % of Iriodin 110 (pigment with pearly luster, mica coated with TiO₂). A silver-gray ink is obtained.

Patent Claims

1. Water-based ink composition which includes a pigment with pearly luster as colorant, characterized by the fact that it has a viscosity less than 12 mPas (at 25°C) and contains
 - 0.5-25 weight % of pigment with pearly luster,
 - 55-95 weight % of water, and
 - optionally other usual additives.
2. Ink composition according to Claim 1, characterized by the fact that it has a viscosity in the range of 1-10 mPas (at 25°C).
3. Ink composition according to Claim 1 or 2, characterized by the fact that it has a viscosity in the range of 1-5 mPas (at 25°C).
4. Ink composition according to one of Claims 1 to 3, characterized by the fact that it contains 1-20 weight % of pigment with pearly luster.
5. Ink composition according to Claim 4, characterized by the fact that it contains 1-10 weight % of pigment with pearly luster.
6. Ink composition according to Claim 4 or 5, characterized by the fact that it contains 1-5 weight % of pigment with pearly luster.
7. Ink composition according to one of the previous Claims, characterized by the fact that it contains 75-90 weight % of water.
8. Ink composition according to one of the previous Claims, characterized by the fact that the pigment with pearly luster is platelet-shaped, where the average particle diameter is smaller than 60 μm .
- ~~9. Ink composition according to Claim 8, characterized by the fact that the particle diameter is smaller than 20 μm .~~

EP 0 600 205 A1

10. Ink composition according to one of the previous Claims, characterized by the fact that the pigment with pearly luster is mica, which is coated with a metal oxide or is pearl essence.
11. Ink composition according to Claim 10, characterized by the fact that the metal oxide is TiO , TiO_2 or mixed forms of these and/or FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 or mixed forms of these.
12. Ink composition according to one of the previous Claims, characterized by the fact that the usual additives include 0.5 to 10 weight % of other pigments, 0.1 to 10 weight % of water-soluble dyes, 0.5 to 20 weight % of water-miscible organic solvents, 0.1 to 5 weight % of dispersants, 0.5 to 20 weight % of water-soluble binders, 0.1 to 2 weight % of pH regulators, 0.01 to 0.5 weight % of preservatives, 0.001 to 5 weight % of surfactants and/or 0.1 to 10 weight % of other additives.
13. Ink composition according to one of the previous Claims, characterized by the fact that, in addition, it contains small inert mixing beads.
14. Ink composition according to Claim 13, characterized by the fact that the mixing beads have a diameter from 0.5 to 3 mm.
15. Ink composition according to Claim 13 or 14, characterized by the fact that the mixing beads have a diameter of 0.8 mm.
16. Ink composition according to one of Claims 13 to 15, characterized by the fact that 1 to 3 mixing beads are present in an ink cartridge.
17. Ink composition according to one of Claims 13 to 16, characterized by the fact that the mixing beads consist of zirconium dioxide or glass.
- ~~18. Method for the preparation of the ink composition according to one of Claims 1 to 17, characterized by the fact that the components are mixed together in any arbitrary sequence, optionally with warming.~~

EP 0 600 205 A1

19. Application of an ink composition according to one of Claims 1 to 17 in devices in which the ink composition is applied onto the substrate to be written on through narrow openings, thin capillaries or little tubes.
20. Application according to Claim 19, characterized by the fact that the device is a fountain pen or a stencil pen.

European Patent Office

Application No.
EP 93 11 6917EUROPEAN SEARCH REPORT
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to Claim | Classification of the Application (Int. Cl. ⁵) |
|--|---|---|--|
| D, A | US-A-3 631 135 (PATRICK J. MCGUIRE) December 28, 1971 * Summary * * Claim 1 * --- | 1 | C09D 11/16 |
| P, A | DATABASE WPI Week 9324, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93191709 & JP-A-5 117 569 (ZEBRA CO. LTD.), May 14, 1993 * Summary * --- | 1, 4-6, 10-12, 15 | |
| A | NL-A-8 900 296 (JOH. ENSCHEDE EN ZONEN GRAFISCHE INRICHTING B.V. TE HAARLEM) September 3, 1990 * Page 2, line 14 - Page 3, line 13 * ----- | 1-6, 10-12 | |
| | | | Technical fields searched (Int. Cl. ⁵) |
| | | | C09D |
| The present search report has been drawn up for all Claims | | | |
| Place of search: THE HAGUE | | Date of completion of the search: February 28, 1994 | Examiner: H. Goerke |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS | | T: theories or laws on which the invention is based | |
| X: of special importance considered alone | | E: older patent document which was published only on or after the date of application | |
| Y: of special importance in connection with another publication of the same category | | D: document cited in the application | |
| A: technical background | | L: citation for other reasons document | |
| O: nonwritten disclosure | | ----- | |
| P: intermediate document | | &: member of the same patent family, corresponding document | |